

**PCT**

WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM  
Internationales Büro



INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE  
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

<b>(51) Internationale Patentklassifikation <sup>7</sup> :</b> <b>C09K 19/20, 19/58, 19/38</b>	<b>A1</b>	<b>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 00/37585</b> <b>(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 29. Juni 2000 (29.06.00)</b>
<b>(21) Internationales Aktenzeichen:</b> PCT/EP99/10294 <b>(22) Internationales Anmeldedatum:</b> 22. Dezember 1999 (22.12.99) <b>(30) Prioritätsdaten:</b> 198 59 584.0 22. Dezember 1998 (22.12.98) DE <b>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US):</b> BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DE). <b>(72) Erfinder; und</b> <b>(75) Erfinder/Anmelder (nur für US):</b> MEYER, Frank [DE/DE]; Bahnhofstrasse 9-13, D-69115 Heidelberg (DE). SCHNEIDER, Norbert [DE/DE]; Madenburgstrasse 5f, D-67122 Altrip (DE). SCHUHMACHER, Peter [DE/DE]; Waldparkdamm 6, D-68163 Mannheim (DE). <b>(74) Anwälte:</b> KINZEBACH, Werner usw.; Reitsötter, Kinzebach & Partner, Ludwigsplatz 4, D-67059 Ludwigshafen (DE).		<b>(81) Bestimmungsstaaten:</b> CH, DE, GB, JP, KR, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).  <b>Veröffentlicht</b> <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i>
<b>(54) Title: UTILIZATION OF POLYMERIZABLE LIQUID CRYSTAL SUBSTANCES FOR THE PRODUCTION OF OPTICAL COMPONENTS</b> <b>(54) Bezeichnung: VERWENDUNG POLYMERISIERBARER FLÜSSIGKRISTALLINER SUBSTANZEN ZUR HERSTELLUNG OPTISCHER BAUELEMENTE</b> <b>(57) Abstract</b> The invention relates to the utilization of polymerizable liquid crystal compounds for the production of optical elements having color and polarization-selective reflection and to optical elements containing said compounds in monomeric or polymerized form. <b>(57) Zusammenfassung</b> Die Erfindung betrifft die Verwendung polymerisierbarer flüssigkristalliner Verbindungen für die Herstellung optischer Elemente mit farb- und polarisationsselektiver Reflexion sowie optische Elemente, enthaltend diese Verbindungen in monomerer oder polymerisierter Form.		

# **LEDIGLICH ZUR INFORMATION**

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbajdschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland		Republik Mazedonien	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	ML	Mali	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MN	Mongolei	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MR	Mauretanien	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MW	Malawi	US	Vereinigte Staaten von
CA	Kanada	IT	Italien	MX	Mexiko		Amerika
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CG	Kongo	KE	Kenia	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CM	Kamerun		Korea	PL	Polen		
CN	China	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CU	Kuba	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CZ	Tschechische Republik	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
DE	Deutschland	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DK	Dänemark	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
EE	Estland	LR	Liberia	SG	Singapur		

Verwendung polymerisierbarer flüssigkristalliner Substanzen zur Herstellung optischer Bauelemente

## 5 Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft die Verwendung spezieller polymerisierbarer flüssigkristalliner Verbindungen für die Herstellung optischer Elemente mit farb- und polarisationsselektiver Reflexion sowie optische Elemente, enthaltend diese Verbindungen in monomerer oder polymerisierter Form. Weiterhin betrifft die Erfindung die Verwendung von Flüssigkristallzusammensetzungen, welche wenigstens eine dieser Verbindungen und gegebenenfalls eine oder mehrere chirale Verbindungen enthalten, für die Herstellung optischer Elemente mit farb- und polarisationsselektiver Reflexion.

Zahlreiche Verbindungen gehen beim Erwärmen vom kristallinen Zustand mit definierter Nah- und Fernordnung der Moleküle nicht direkt in den flüssigen, ungeordneten Zustand über, sondern durchlaufen dabei eine flüssigkristalline Phase, in welcher die Moleküle zwar beweglich sind, die Molekülachsen jedoch eine geordnete Struktur ausbilden. Gestreckte Moleküle bilden oft nematische flüssigkristalline Phasen, die durch eine Orientierungsfernordnung durch Parallellagerung der Moleküllängsachsen gekennzeichnet sind. Enthält eine derartige nematische Phase chirale Verbindungen, entsteht eine sogenannte cholesterische Phase, welche durch eine helixartige Überstruktur der Moleküllängsachsen gekennzeichnet ist. Die chirale Verbindung kann dabei die flüssigkristalline Verbindung selbst sein, oder sie kann als chiraler Dotierstoff einer nematischen flüssigkristallinen Phase zugesetzt sein.

Flüssigkristalline Materialien weisen bemerkenswerte optische Eigenschaften auf, die auf ihrem anisotropen Ordnungszustand beruhen. Der flüssigkristalline Ordnungszustand tritt jedoch nur in einem begrenzten Temperaturbereich auf. Oft liegt der Temperaturbereich, in dem flüssigkristalline Phasen auftreten, weit oberhalb der gewünschten Anwendungstemperatur oder erstreckt sich nur über ein kleines Temperaturintervall.

Es gibt verschiedene Möglichkeiten, die für die Materialeigenschaften erwünschten Ordnungsstrukturen auch im festen Zustand zu erhalten und zu fixieren. Neben glasartigem Erstarren beim Abkühlen aus dem flüssigkristallinen Zustand besteht die Möglichkeit des Einpolymerisierens in polymere Netzwerke oder, für den Fall, dass die flüssigkristallinen Verbindungen polymerisierbare

Gruppen enthalten, der Polymerisation der flüssigkristallinen Verbindungen selbst.

- Die cholesterische flüssigkristalline Phase weist bemerkenswerte
- 5 Eigenschaften auf, die die Verwendung von cholesterischen Flüssigkristallen oder Stoffgemischen, die cholesterische Phasen aufweisen, für die Verwendung als Farbfilter und Polarisatoren geeignet erscheinen lassen.
- 10 Cholesterische Flüssigkristalle können durch geeignete Orientierungsverfahren in eine verdrehte Struktur gebracht werden. Der Drehsinn kann, abhängig von der verwendeten chiralen Komponente, sowohl links- als auch rechtshändig sein. Diese verdrehte Anordnung der Flüssigkristallmoleküle führt zu der bekannten selekti-
- 15 ven Reflexion der cholesterischen Flüssigkristalle (siehe beispielsweise H., Kelker, R. Matz, Handbook of Liquid Crystals, Verlag Chemie, Weinheim, 1980, Kap. 7, S. 293 ff.): zirkular polarisiertes Licht, dessen Wellenlänge und Drehsinn mit der Ganghöhe des Flüssigkristalls übereinstimmen, wird vollständig re-
- 20 flektiert. Entgegengesetzt zirkular polarisiertes Licht beziehungsweise solches mit abweichender Wellenlänge kann den cholesterischen Flüssigkristall ungehindert passieren.

- Von weißem unpolarisiertem Licht, welches sämtliche Wellenlängen
- 25 und Polarisationszustände enthält, wird dementsprechend nur eine schmale zirkular polarisierte Bande reflektiert. Cholesterische Flüssigkristalle können daher als wellenlängenselektive Reflektoren beziehungsweise Polarisatoren eingesetzt werden. Vor allem auch die Möglichkeit, durch geeignete Wahl von Art und Anteil der
- 30 chiralen Gruppen im cholesterischen Flüssigkristall, Reflexionswellenlängen vom nahen Ultraviolett bis weit in den infraroten Wellenlängenbereich realisieren zu können, ist ein außerordentlicher Vorteil der cholesterischen Flüssigkristalle.

- 35 Die Verwendung von cholesterischen Flüssigkristallen für die Herstellung von Farbfiltern und Polarisatoren ist beispielsweise aus US-A-3,679,290 oder R. Maurer, D. Andrejewski, F.-H. Kreuzer, A. Millér, Polarizing Color Filters Made from Cholesteric LC-Silicones, SID Digest 1990, S. 110-113 oder M. L. Tsai, S.H. Chen, S.D.
- 40 Jacobs, Optical Notch Filters using Thermotropic Liquid Crystalline Polymers, Appl. Phys. Lett. 1989, 24(54), S. 2395-2397, oder EP 0 685 749 B1 bekannt.

- Des Weiteren wird in folgenden Schriften die Verwendung cholesterischer Flüssigkristalle für die Bildung optischer Elemente be-
- 45 schrieben: JP 10197722 A, WO 98/43225, EP 0 859 969, US 5,793,456, GB 23 24 382, US 5,825,444, EP 0 720 041,

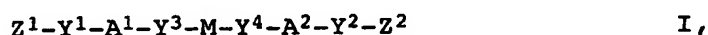
EP 0 634 674, GB 23 21 529, US 5,762,823, US 3,679,290,  
US 5,751,384, GB 23 15 072.

Für die Herstellung optischer Komponenten ist es notwendig, die  
5 cholesterischen Flüssigkeiten oder Stoffgemische, die eine cholesterische Phase aufweisen, mit geeigneten Verfahren zu orientieren und nach erfolgter Orientierung zu fixieren. Ein Orientieren der Flüssigkristalle erfolgt in der Regel bei erhöhten Temperaturen im Bereich der cholesterischen Phase durch mechanisches Sche-  
10 ren eines cholesterischen Films zwischen zwei Glasplatten. Häufig sind diese Glasplatten zusätzlich mit Orientierungsschichten versehen, die eine störungsfreie Orientierung gewährleisten sollen. Diese Orientierungsschichten bestehen in der Regel aus geriebenen Polyimidschichten oder Polyvinylalkohol, oder es werden elektri-  
15 sche oder magnetische Felder zusätzlich angelegt, um eine gute Orientierung zu gewährleisten. Entscheidender Einflussfaktor für die Geschwindigkeit der Orientierung ist dabei die Viskosität der verwendeten cholesterischen Substanz. Die Fixierung der cholesterischen Phase kann dadurch erfolgen, dass ein Monomergemisch  
20 mit cholesterischer Phase durch eine schnelle Vernetzungsreaktion wie eine Photopolymerisation eingefroren werden kann. Alternativ hierzu können aber auch Polymere cholesterischer Materialien durch Unterkühlen in die Glasphase konserviert werden. Für die Verwendung von cholesterischen Flüssigkristallen in optischen  
25 Elementen ist es notwendig, dass sich geeignete Materialien in automatisierbare, großflächig ausübbarer Prozesse derart orientieren lassen, dass sich fehlerfrei cholesterische Filme erhalten lassen. Durch die üblicherweise erhaltenen Multidomänen leidet die optische Qualität der Filme und den hohen Anforderungen an  
30 optischen Elementen, wie hohe Reflektivität für streng rechts- oder linkshändig zirkular polarisiertes Licht, kann nicht mehr entsprochen werden. Im Weiteren werden an optische Bauelemente hohe Anforderungen gestellt in Bezug auf Temperatur- und Licht-  
echtheiten. So werden optische Bauteile, wie Polarisatoren,  
35 Notch-Filter, Farbfilter und Kompensationsfolien bei der Display-Herstellung kurzfristig Temperaturen von bis zu 200 °C ausgesetzt, wodurch keine Beeinflussung der optischen Qualitäten der Bauteile auftreten darf. Die aus dem Stand der Technik bisher bekannten optischen Elemente weisen in dieser Hinsicht noch keine voll zu-  
40 friedenstellenden Eigenschaften auf.

Für den Bau optischer Elemente galt es daher Materialien zu finden, welche neben einer leichten Orientierbarkeit bei möglichst niedrigen Temperaturen während der Verarbeitung eine hohe Stabi-  
45 lität der polymerisierten Filme mit exzellenten optischen Eigenschaften hervorbringen. Insbesondere sollen Materialien bereitge-

stellt werden, welche die Herstellung optischer Elemente mit verbesserter Temperaturstabilität erlauben.

Diese Aufgaben wurden überraschenderweise gelöst durch die Verwendung polymerisierbarer flüssigkristalliner Verbindungen der allgemeinen Formel I



10 worin

$Z^1$ ,  $Z^2$  unabhängig voneinander für einen Rest mit reaktiven, polymerisierbaren Gruppen, stehen;

15  $Y^1 - Y^4$  unabhängig voneinander für eine chemische Einfachbindung, -O-, -S-, -O-CO-, -CO-O-, -O-CO-O-, -CO-NR-, -NR-CO-, -O-CO-NR-, -NR-CO-O- oder -NR-CO-NR stehen, wobei mindestens eine der Gruppen  $Y^3$  und  $Y^4$  -O-CO-O-, -O-CO-NR-, -NR-CO-O- oder -NR-CO-NR- bedeutet, und R für  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl steht;

20

$A^1$ ,  $A^2$  unabhängig voneinander für einen Spacer mit 2 bis 30 C-Atomen stehen, in welchem die Kohlenstoffkette gegebenenfalls durch Sauerstoff in Etherfunktion, Schwefel in Thioetherfunktion oder durch nichtbenachbarte Imino- oder  $C_1$ - $C_4$ -Alkyliminogruppen unterbrochen ist; und,

25

M für eine mesogene Gruppe steht;

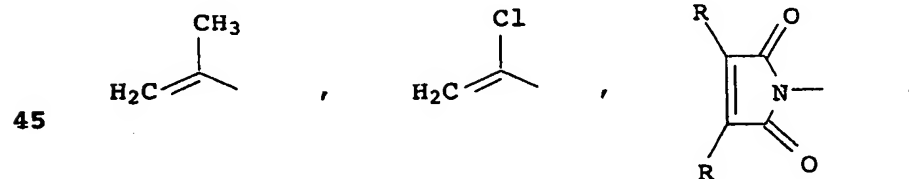
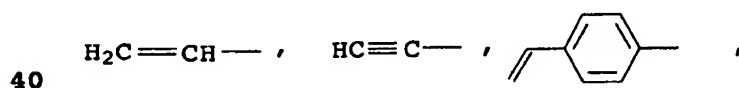
für die Herstellung optischer Elemente mit farb- und/oder polarisationsselektiver Reflexion.

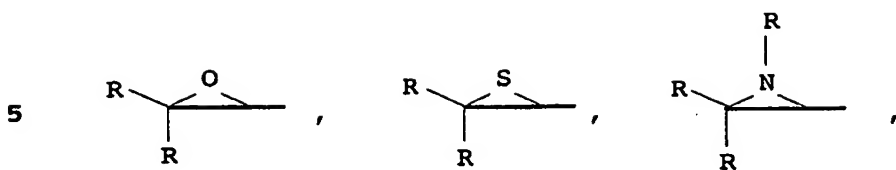
30

Unter Polymerisation werden hierbei alle Aufbaureaktionen von Polymeren verstanden, also Additionspolymerisationen als Kettenreaktionen, Additionspolymerisationen als Stufenreaktionen sowie Kondensationspolymerisationen.

35

Bevorzugte Reste  $Z^1$  und  $Z^2$  sind

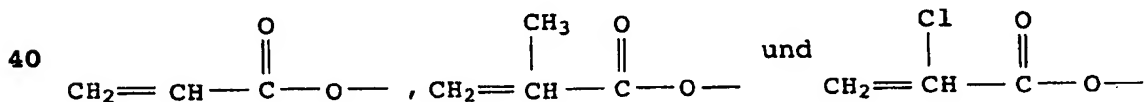




10 wobei die Reste R für C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, wie z. B. Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl oder n-, i- oder t-Butyl, stehen und gleich oder verschieden sein können.

Von den reaktiven polymerisierbaren Gruppen können die Cyanate  
 15 spontan zu Cyanuraten trimerisieren und sind daher bevorzugt zu nennen. Verbindungen mit Epoxid-, Thiiran-, Aziridin-, Isocyanat- und Isothiocyanatgruppen benötigen zur Polymerisation weitere Verbindungen mit komplementären reaktiven Gruppen. So können bei-  
 spielsweise Isocyanate mit Alkoholen zu Urethanen und mit Aminen  
 20 zu Harnstoffderivaten polymerisieren. Analoges gilt für Thiirane und Aziridine. Die komplementären reaktiven Gruppen können dabei entweder in einer zweiten erfindungsgemäßen Verbindung vorhanden sein, die mit der ersteren gemischt wird, oder sie können durch  
 Hilfsverbindungen, die zwei oder mehr dieser komplementären  
 25 Gruppen enthalten, in das Polymerisationsgemisch eingebracht werden. Enthalten diese Verbindungen jeweils zwei dieser reaktiven Gruppen, so entstehen lineare Polymere mit überwiegend thermoplastischem Charakter. Enthalten die Verbindungen mehr  
 als zwei reaktive Gruppen, so entstehen vernetzte Polymere, die  
 30 mechanisch besonders stabil sind. Die Maleinimidogruppe eignet sich besonders zur radikalischen Copolymerisation mit olefinischen Verbindungen wie Styrol.

Bevorzugte polymerisierbare Gruppen Z<sup>1</sup> und Z<sup>2</sup> sind diejenigen, die  
 35 der radikalischen Polymerisation zugänglich sind, also besonders die olefinisch ungesättigten Gruppen, und unter diesen haben in Kombination mit Y<sup>1</sup> bzw. Y<sup>2</sup> die Gruppen



besondere Bedeutung.

45 Die in den erfindungsgemäßen Verbindungen enthaltenen Molekülteile Z<sup>1</sup>, Z<sup>2</sup>, A<sup>1</sup>, A<sup>2</sup>, M und X sind über Brückenglieder Y<sup>1</sup> - Y<sup>4</sup> wie -O-, -S-, -CO-O-, -O-CO-, -O-CO-O-, -CO-NR-, -NR-CO-,

- O-CO-NR-, -NR-CO-O-, -NR-CO-NR- oder auch über eine direkte Bindung miteinander verknüpft, wobei vorzugsweise mindestens eine Verknüpfung des Spacers A<sup>1</sup> bzw. A<sup>2</sup> mit der mesogenen Gruppe durch eine Carbonatgruppe (-OCOO-), eine Carbamatgruppe (-O-CO-NR- oder
- 5 -NR-CO-O-) oder eine Harnstoffgruppe (-NR-CO-NR-) erfolgt.
- Chirale polymerisierbare Verbindungen mit einer dieser Gruppen haben die vorteilhafte Eigenschaft besonders niedriger Phasenumwandlungstemperaturen und breiter Phasenbereiche und sind somit für Anwendungen bei Raumtemperatur besonders geeignet.
- 10 Dies trifft besonders für die Carbonatgruppe zu.

- Als Spacer A<sup>1</sup> und A<sup>2</sup> kommen alle für diesen Zweck bekannten Gruppen in Betracht. Die Spacer enthalten in der Regel 2 bis 30, vorzugsweise 3 bis 12 C-Atome und bestehen aus vorwiegend
- 15 linearen aliphatischen Gruppen. Sie können in der Kette z. B. durch nicht benachbarte Sauerstoff- oder Schwefelatome oder Imino- oder Alkyliminogruppen wie Methyliminogruppen unterbrochen sein. Als Substituenten für die Spacerkette kommen dabei noch Fluor, Chlor, Brom, Cyan, Methyl und Ethyl in Betracht.

20

Repräsentative Spacer sind beispielsweise:

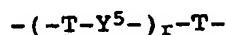
- (CH<sub>2</sub>)<sub>p</sub>-, -(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>m</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>SCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-,
- 25  $\begin{array}{ccccccc} & \text{CH}_3 & & \text{CH}_3 & & \text{CH}_3 & & \text{CH}_3 & & \text{Cl} \\ & | & & | & & | & & | & & | \\ -\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}-\text{CH}_2\text{CH}_2- & , & -(\text{CH}_2\text{CHO})_m\text{CH}_2\text{CH}- & , & -(\text{CH}_2)_6\text{CH}- & \text{oder} & -\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}- & , \end{array}$

wobei

- 30 m für 1 bis 3 und p für 1 bis 12 steht.

Als Reste M können alle bekannten mesogenen Gruppen dienen. Insbesondere kommen Gruppen der Formel Ia

35



Ia

in Betracht, in der die Variablen folgende Bedeutung haben:

- T      zweiwertige gesättigte oder ungesättigte iso- oder hetero-
- 40      cyclische Reste,
- Y<sup>5</sup>      Brückenglieder gemäß der Definition für Y<sup>1</sup> - Y<sup>4</sup>; -CH<sub>2</sub>-O-;  
          -O-CH<sub>2</sub>-; -CH=N-, -N=CH- oder -N=N-,
- 45 r      0, 1, 2 oder 3,



7

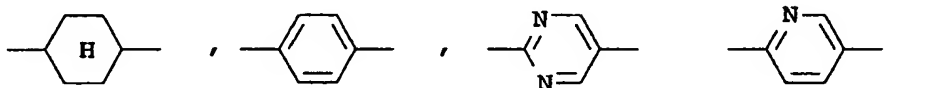
wobei die Reste T und Y<sup>5</sup> im Falle  $r > 0$  gleich oder verschieden sein können.

Vorzugsweise ist r gleich 1 oder 2.

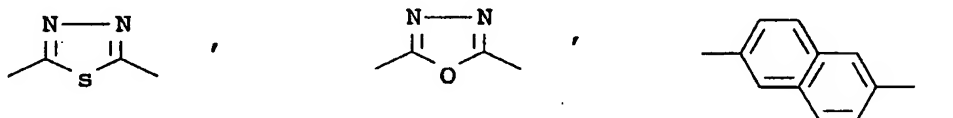
5

Die Reste T können auch durch Fluor, Chlor, Brom, Cyan, Hydroxy oder Nitro substituierte Ringsysteme sein. Bevorzugte Reste T sind:

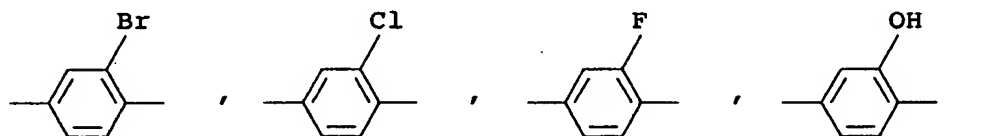
10



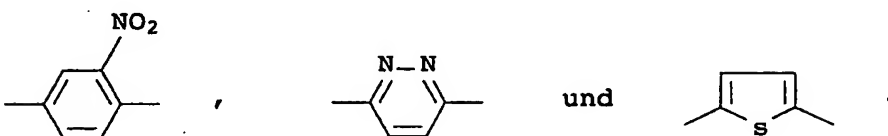
15



20



25

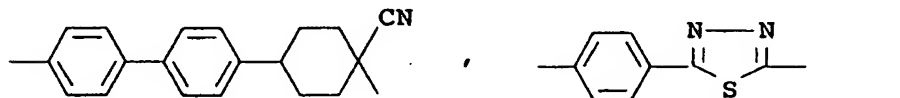


Bevorzugt als mesogene Gruppen M sind z. B.:

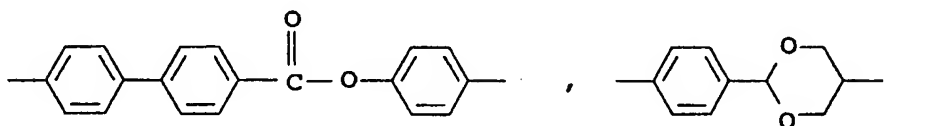
30



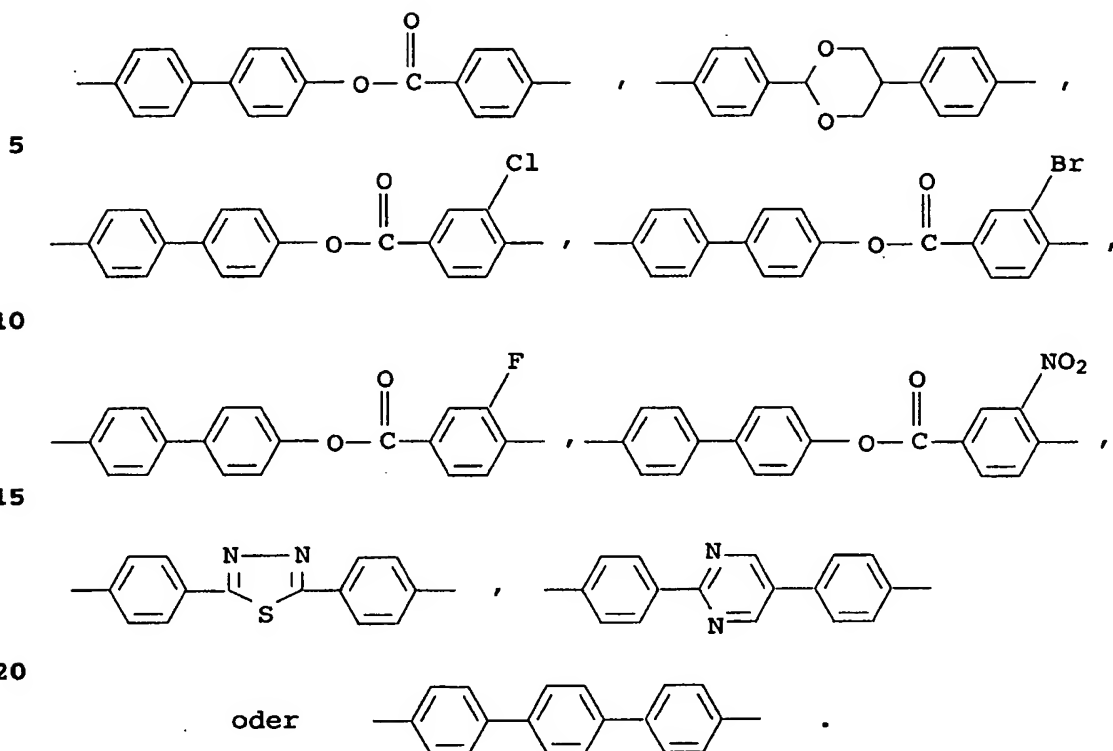
35



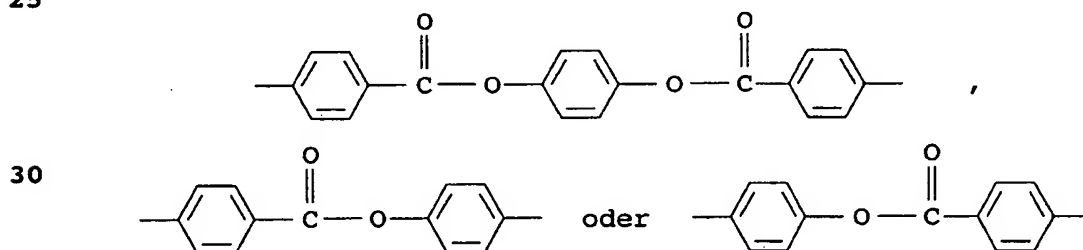
40



45



25 Besonders bevorzugt sind mesogene Gruppen M der folgenden Formeln



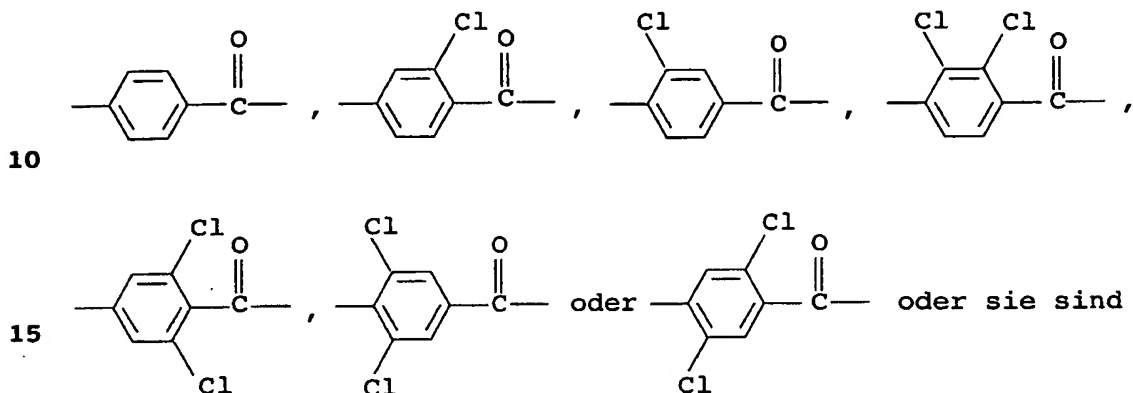
35 wobei jeder Ring bis zu drei gleiche oder verschiedene Substituenten aus der folgenden Gruppe tragen kann:

$C_1$ - $C_{20}$ -Alkyl,  $C_1$ - $C_{20}$ -Alkoxy,  $C_1$ - $C_{20}$ -Alkoxycarbonyl,  $C_1$ - $C_{20}$ -Monoalkylaminocarbonyl,  $C_1$ - $C_{20}$ -Alkylcarbonyl,  $C_1$ - $C_{20}$ -Alkylcarbonyloxy,   
 40  $C_1$ - $C_{20}$ -Alkylcarbonylamino, Formyl, Halogen, Cyan, Hydroxy oder Nitro.

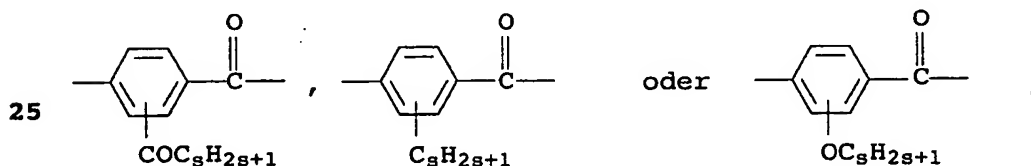
Bevorzugte Substituenten für die aromatischen Ringe sind neben Fluor, Chlor, Brom, Cyan, Formyl und Hydroxy vor allem kurz-   
 45 kettige aliphatische Reste wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, Isobutyl, tert.-Butyl sowie Alkoxy-, Alkoxycarbonyl-, Alkylcarbonyl-, Alkylcarbonyloxy-, Alkylcarbonyl-

amino- und Monoalkylaminocarbonylreste, die diese Alkylgruppen enthalten.

Die äußeren Benzolringe der besonders bevorzugten Gruppen M haben 5 vorzugsweise folgende Substitutionsmuster:

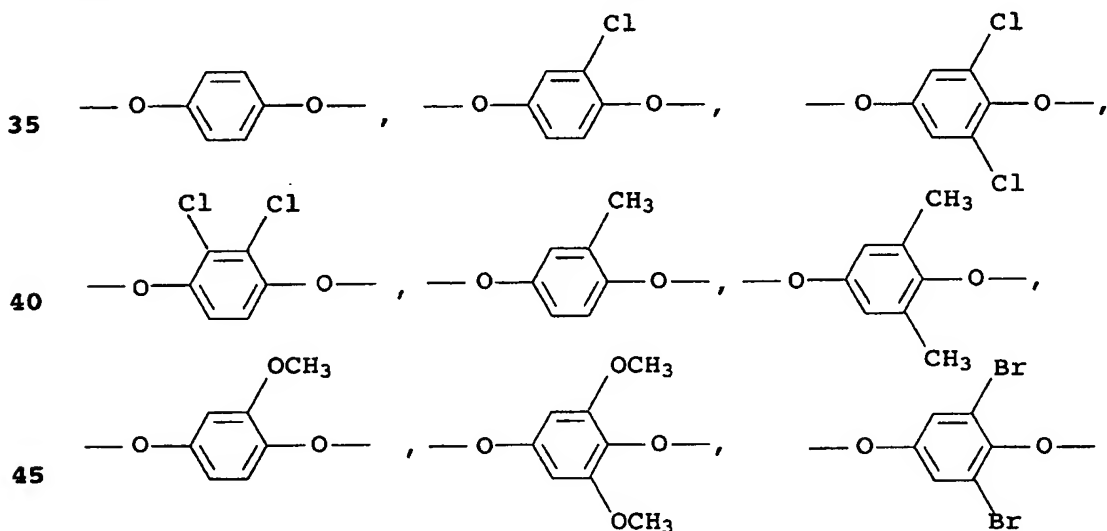


analog mit F, Br, CH<sub>3</sub>, OCH<sub>3</sub>, CHO, COCH<sub>3</sub>, OCOCH<sub>3</sub> oder CN anstelle 20 von Cl substituiert, wobei die Substituenten auch gemischt vorliegen können. Ferner sind die Strukturen

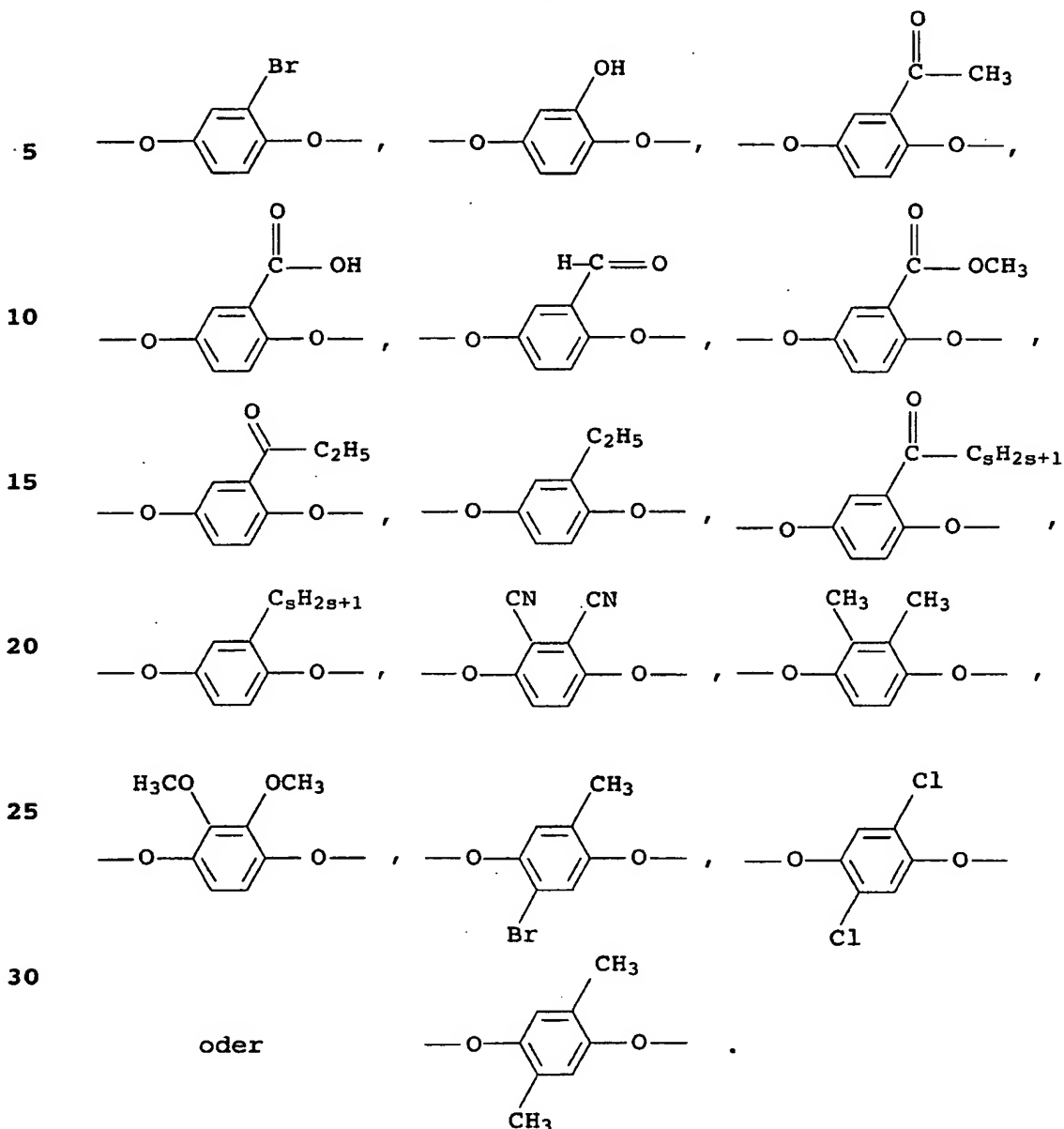


zu nennen, bei denen s 2 bis 20, vorzugsweise 8 bis 15, bedeutet.

30 Die bevorzugten Substitutionsmuster des mittleren Benzolrings der besonders bevorzugten Gruppen M sind:



10

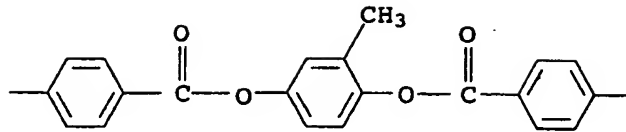


Bevorzugte erfindungsgemäße Verbindungen I sind auch solche, in denen die Restepaare  $Z^1$  und  $Z^2$ ,  $Y^1$  und  $Y^2$ ,  $Y^3$  und  $Y^4$  sowie  $A^1$  und  $A^2$  jeweils gleich sind.

40 Ganz besonders bevorzugt ist die mesogene Gruppe M der folgenden Formel

45

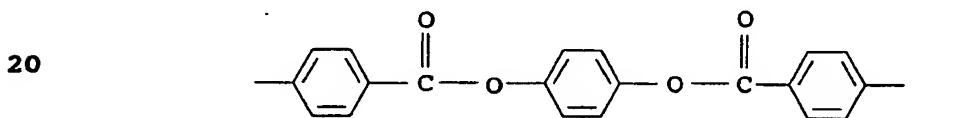
11



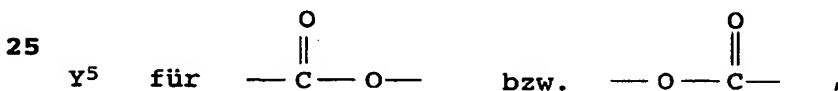
5

Von den erfindungsgemäßen Verbindungen I können auch Mischungen hergestellt werden. Solche Mischungen besitzen meist eine gegen-  
 10 über den reinen Mischungskomponenten reduzierte Viskosität und haben in der Regel niedrigere flüssigkristalline Phasentemperaturen, so dass sie teilweise für Anwendungen bei Raumtemperatur geeignet sind.

15 In den Mischungen der erfindungsgemäßen Verbindungen können nicht nur z. B. "dreikernige", gegebenenfalls an den Ringen substituierte, mesogene Gruppen M der Formel



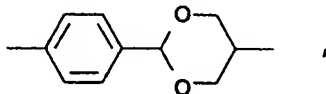
(hierbei steht in Formel Ia



30 T für drei gleiche gegebenenfalls substituierte Reste  und

r für 2,)

35 als Molekülfragmente auftreten, sondern z. B. auch "zweikernige" Gruppen M der Formeln

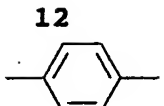


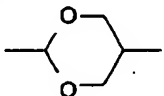
40

(hierbei steht in Formel Ia

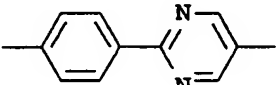
$y^5$  für eine chemische Einfachbindung,

45

T für unterschiedliche Reste  (ungesättigt isocyclisch)


5 und  (gesättigt heterocyclisch), und

r für 1,)

10 oder ,

(hierbei steht in Formel Ia

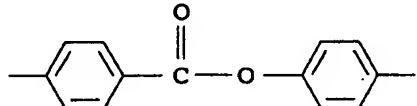
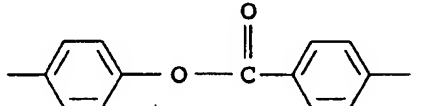
15 Y<sup>5</sup> für eine chemische Einfachbindung,

T für unterschiedliche Reste  (ungesättigt isocyclisch)

20 und  (ungesättigt heterocyclisch), und

r für 1.)

25 Besonders bevorzugte "zweikernige" mesogene Gruppen M sind dabei die Fragmente

30  oder ,

welche zusätzlich noch an den aromatischen Ringen, wie vorstehend beschrieben, substituiert sein können.

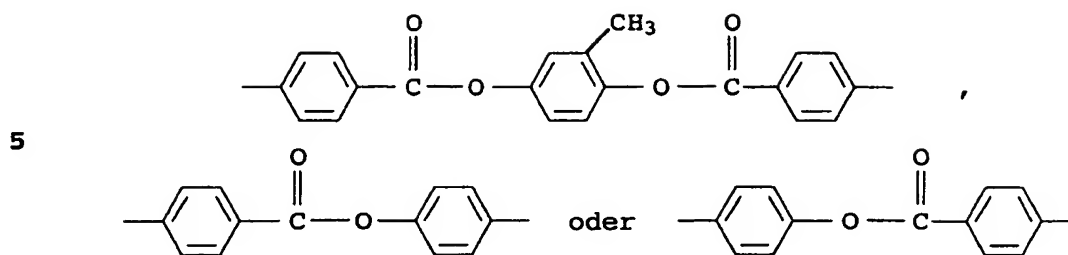
35

Besonders bevorzugt ist die Verwendung nematischer Verbindungen der Formel I, worin M für

40

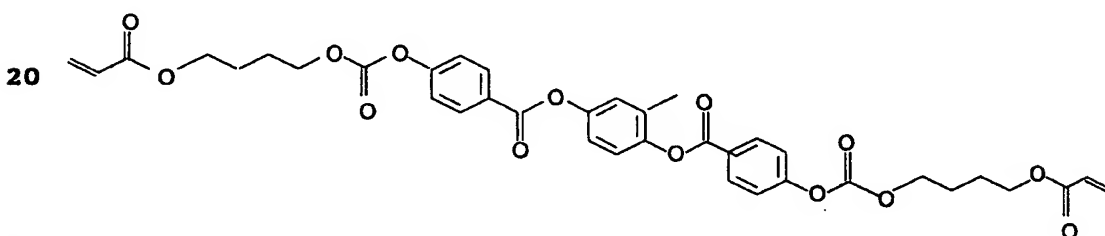
45

13



steht,  
 $Z^1$ ,  $Z^2$  für  $H_2C=CH-$  stehen, und  
 $A^1$ ,  $A^2$  und  $Y^1$  bis  $Y^4$  wie oben definiert sind.

15 Nicht-limitierendes Beispiel für eine solche Verbindung ist die der Formel

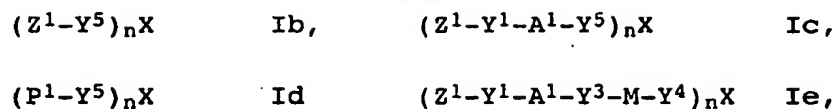


Flüssigkristallzusammensetzungen, welche eine oder mehrere der Verbindungen der Formel I enthalten, können zusätzlich auch eine  
 30 oder mehrere chirale Verbindungen enthalten. Auf diese Weise entstehen cholesterische flüssigkristalline Phasen, die vor allem interessante optische Eigenschaften haben und beispielsweise in Abhängigkeit vom Betrachtungswinkel Licht von unterschiedlicher Wellenlänge reflektieren. Solche Flüssigkristallzusammensetzungen  
 35 sind insbesondere für den Einsatz in optischen Elementen geeignet.

Als chirale Komponenten sind besonders solche geeignet, die einerseits eine große Verdrillungsfähigkeit aufweisen und  
 40 andererseits gut mischbar mit den flüssigkristallinen Verbindungen sind, ohne die flüssigkristalline Phasenstruktur zu stören.

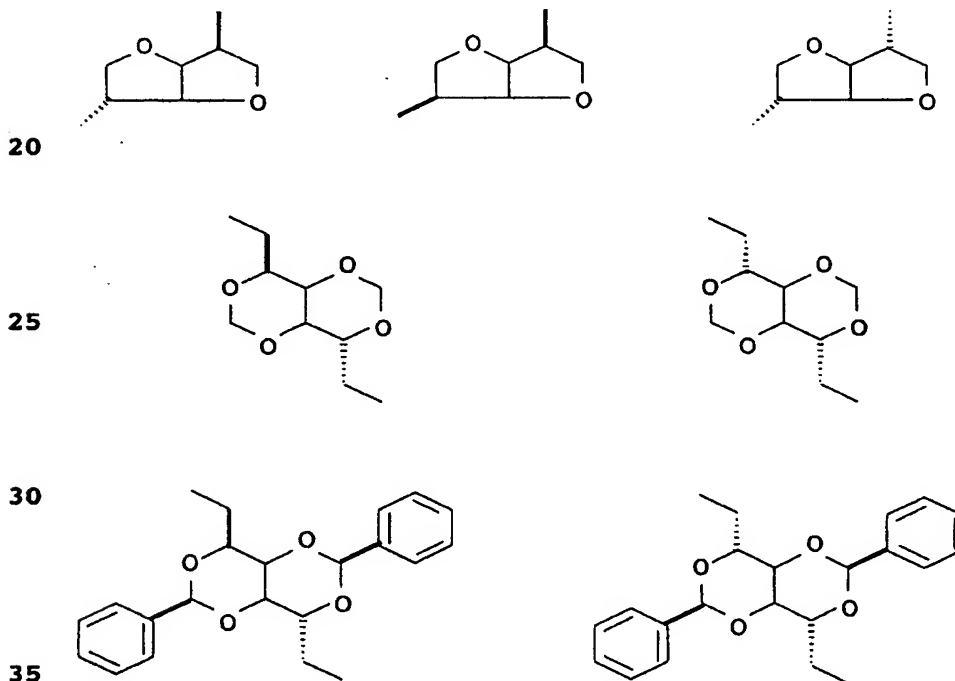
Bevorzugte chirale Verbindungen sind z. B. solche der allgemeinen  
 45 Formeln Ib, Ic, Id, Ie

14



5 in der die Variablen  $A^1$ ,  $Z^1$ ,  $Y^1$ ,  $Y^3$ ,  $Y^4$ ,  $Y^5$  und  $n$  die oben angegebene Bedeutung für die Formel I besitzen,  $P^1$  für einen Rest, ausgewählt unter Wasserstoff,  $C_1$ - $C_{30}$ -Alkyl,  $C_1$ - $C_{30}$ -Acyl,  $C_3$ - $C_8$ -Cycloalkyl, gegebenenfalls substituiert durch ein bis drei  $C_1$ - $C_6$ -Alkyl und wobei die Kohlenstoffkette der Alkyl-, Acyl- und Cycloalkylreste durch Sauerstoff in Etherfunktion, Schwefel in Thioetherfunktion oder durch nichtbenachbarte Imino- oder  $C_1$ - $C_4$ -Alkyliminogruppen unterbrochen sein kann, steht,  $n$  für eine Zahl von 1 bis 6 steht und  $X$  ein  $n$ -wertiger chiraler Rest ist.

15 Reste  $X$  sind beispielsweise



40

45

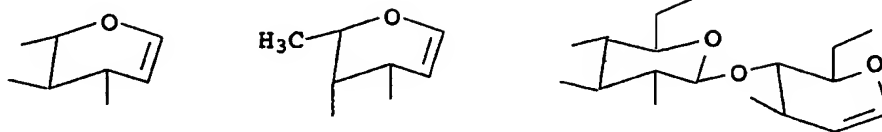


15

5



10



15



20

25



30



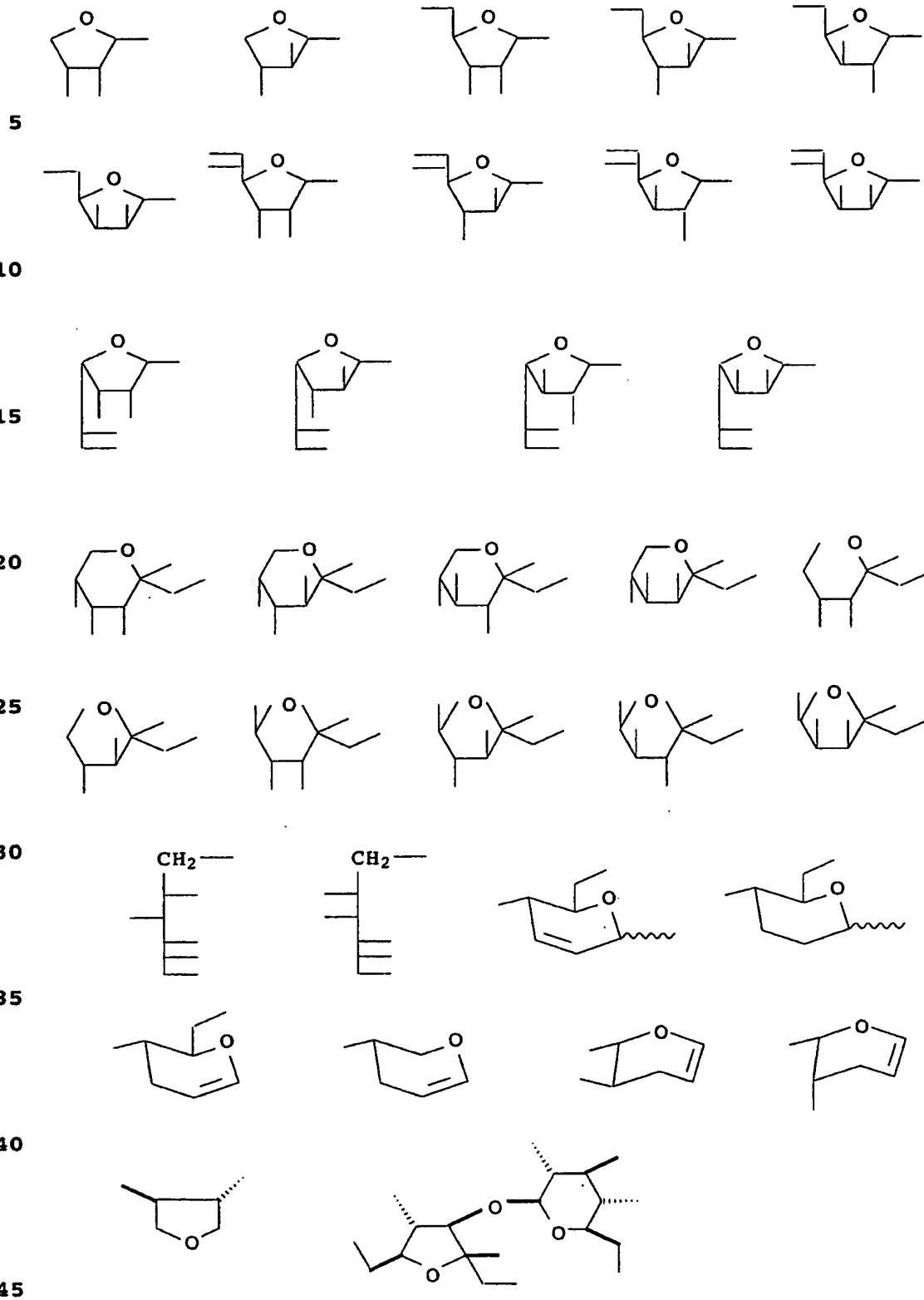
35



40

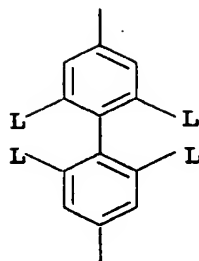
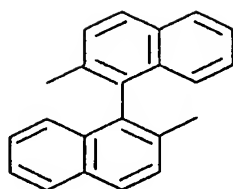
45

16



17

5



wobei

10

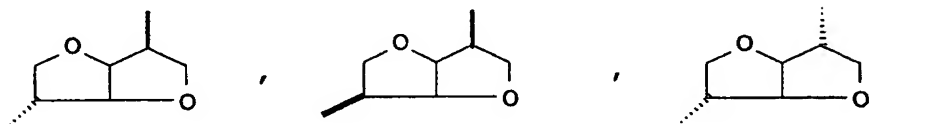
L C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy, Halogen, COOR, OCOR, CONHR oder NHCOR ist und R C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl bedeutet.

(Die endständigen Striche in den aufgeführten Formeln geben die freien Valenzen an).

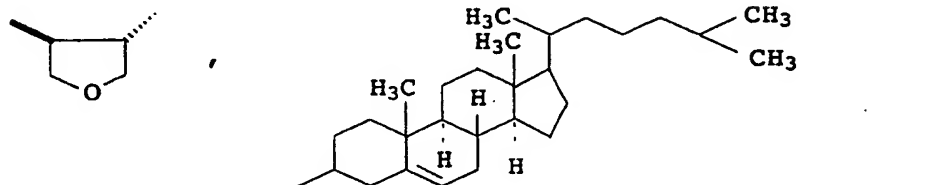
15

Besonders bevorzugt sind z. B.

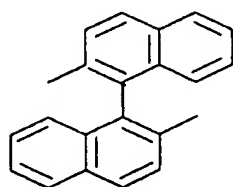
20



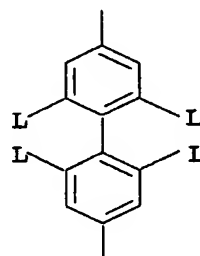
25



30



oder



35

Diese und weitere bevorzugte chirale Komponenten sind beispielsweise in der DE-A 43 42 280 und in den älteren deutschen Patentanmeldungen 19520660.6 und 19520704.1 genannt.

40

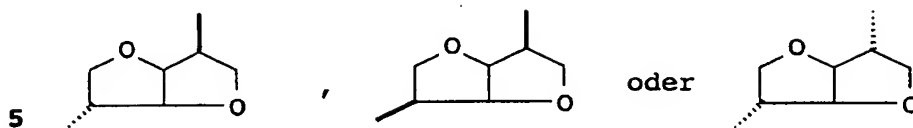
Eine weitere bevorzugt verwendete Gruppe umfasst chirale Verbindungen der Formel Ic oder Ie, worin

45

n gleich 2 ist,  
 z<sup>1</sup> für H<sub>2</sub>C=CH- steht und

18

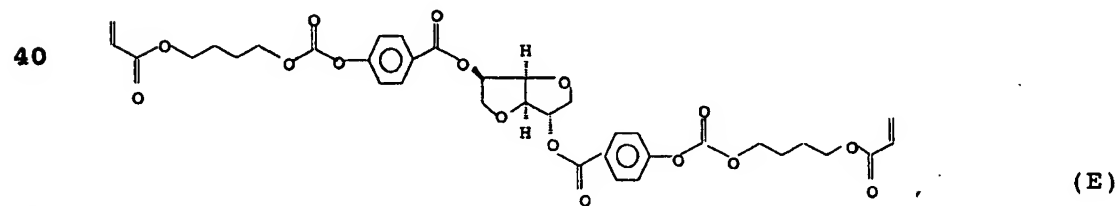
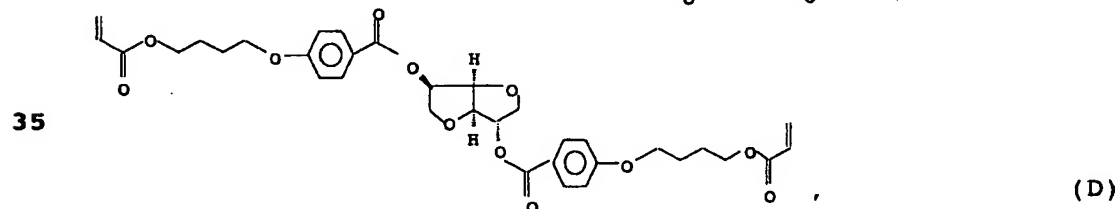
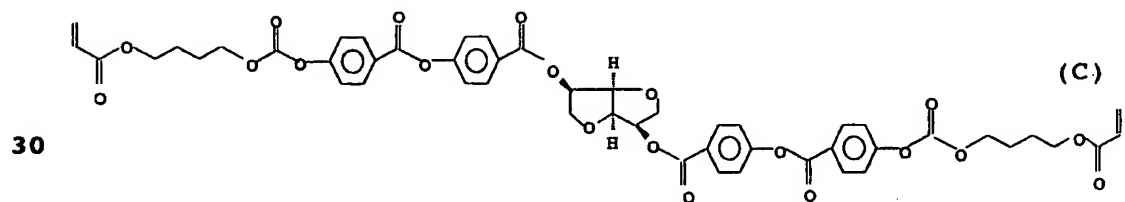
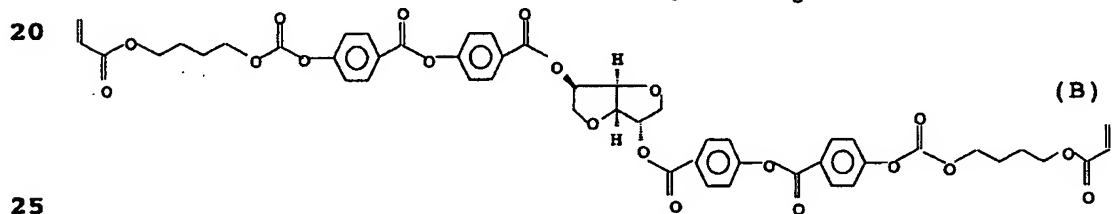
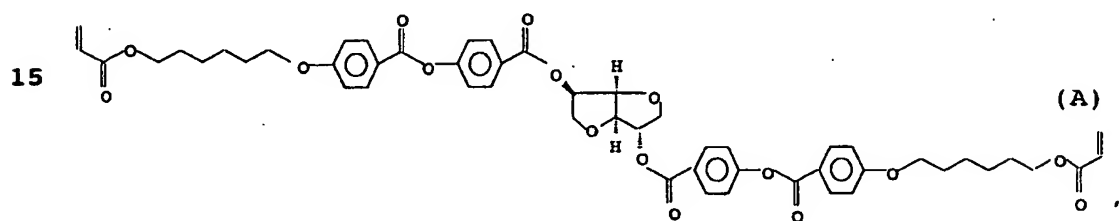
X für einen chiralen Rest der Formel



steht und

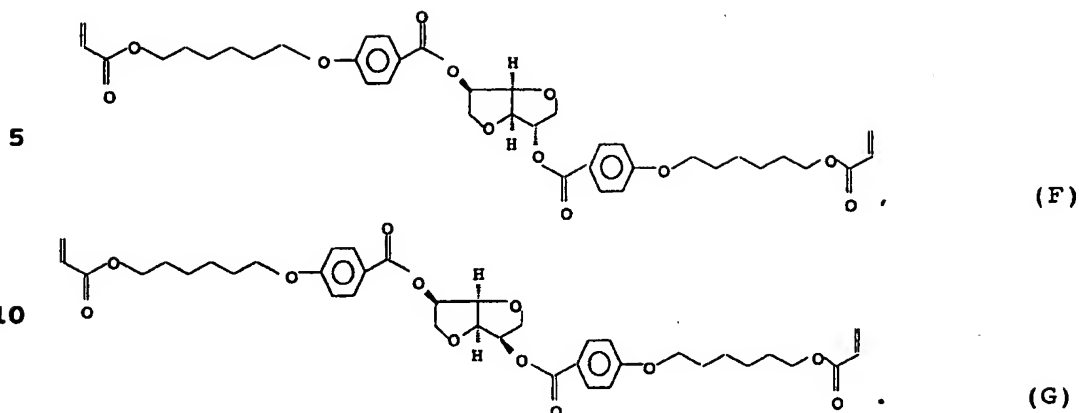
A<sup>1</sup>, Y<sup>1</sup>, Y<sup>3</sup>, Y<sup>4</sup>, Y<sup>5</sup> und M wie oben definiert sind.

10 Besonders bevorzugte chirale Komponenten sind folgende Verbindungen (A) bis (G):



45

19



15

Werden obige nichtchirale Verbindungen in Kombination mit obigen chiralen Verbindungen verwendet, so liegt das molare Verhältnis von nichtchiraler Verbindung der Formel I zu chiraler Verbindung der Formel Ib, c, d oder e im Bereich von etwa 1:0,01 bis 1:0,3, insbesondere 1:0,01 bis 1:0,25.

Polymerisiert man die erfindungsgemäßen Verbindungen oder Flüssigkristallzusammensetzungen, so lässt sich der flüssigkristalline Ordnungszustand fixieren. Die Polymerisation kann je nach polymerisierbarer Gruppe z. B. thermisch oder photochemisch erfolgen. Zusammen mit den erfindungsgemäßen Verbindungen oder Flüssigkristallzusammensetzungen lassen sich dabei auch andere Monomere copolymerisieren. Diese Monomeren können andere polymerisierbare flüssigkristalline Verbindungen, chirale Verbindungen, die ebenfalls bevorzugt kovalent einpolymerisiert werden, oder übliche Vernetzungsmittel wie mehrfachvalente Acrylate, Vinylverbindungen oder Epoxide sein. Besonders im Fall von Isocyanaten, Isothiocyanaten oder Epoxiden als polymerisierbare Flüssigkristallverbindungen ist das Vernetzungsmittel bevorzugt ein mehrfachvalenter Alkohol, so dass beispielsweise Urethane gebildet werden können. Das Vernetzungsmittel muss in seiner Menge so an die Polymerisationsverhältnisse angepasst werden, dass einerseits eine zufriedenstellende mechanische Stabilität erreicht wird, andererseits aber das flüssigkristalline Phasenverhalten nicht beeinträchtigt wird. Die Menge des Vernetzungsmittels hängt daher von der speziellen Anwendung der Polymerisate ab. Zur Herstellung von Pigmenten ist eine größere Menge Vernetzungsmittel vorteilhaft, zur Herstellung thermoplastischer Schichten oder z. B. für Display-Orientierungsschichten ist eine geringere Menge Vernetzungsmittel erforderlich. Die Menge des

## 20

Vernetzungsmittels kann durch einige Vorversuche ermittelt werden.

Eine weitere Modifizierung der aus den erfindungsgemäßen Verbindungen oder Flüssigkristallzusammensetzungen hergestellten Polymerisationsprodukte ist durch die Zugabe polymerer Hilfsstoffe vor der Polymerisation möglich. Solche Hilfsstoffe sollten vorzugsweise entweder in den Ausgangsmischungen löslich sein oder aber in einem mit den Ausgangsmischungen verträglichen organischen Lösungsmittel. Typische Vertreter solcher polymerer Hilfsstoffe sind z. B. Polyester, Celluloseester, Polyurethane sowie polyether- oder polyestermodifizierte oder auch unmodifizierte Silikone. Die für den gewünschten Zweck gegebenenfalls zuzugebende Menge an polymerem Hilfsstoff, seine chemische Natur sowie möglicherweise noch Menge und Art eines Lösungsmittels sind dem Fachmann in der Regel geläufig oder lassen sich ebenfalls experimentell durch wenige Vorversuche ermitteln.

Neben den Verbindungen der Formeln I und Ib bis Ie können noch weitere Verbindungen zugemischt werden, welche nichtkovalent in das polymere Netzwerk eingebaut werden. Dies können beispielsweise kommerziell erhältliche nematische Flüssigkristalle sein.

Weitere Zusatzstoffe können auch Pigmente, Farbstoffe sowie Füllstoffe sein.

Bei den Pigmenten können dies sein anorganische Verbindungen wie beispielsweise Eisenoxide, Titanoxid und Ruß, bei den organischen Verbindungen z. B. Pigmente oder Farbstoffe aus den Klassen der Monoazopigmente, Monoazofarbstoffe sowie deren Metallsalze, Disazopigmente, kondensierte Disazopigmente, Isoindolinderivate, Derivate der Naphthalin- oder Perylentetracarbonsäure, Anthrachinonpigmente, Thioindigoderivate, Azomethinderivate, Chinacridone, Dioxazine, Pyrazolochinazolone, Phthalocyaninpigmente oder basische Farbstoffe wie Triarylmethanfarbstoffe und deren Salze.

Als optische Elemente im Sinne der Erfindung sind alle Gegenstände gemeint, welche die optischen Eigenschaften nematischer und/oder cholesterischer Flüssigkristalle ausnutzen. Im Einzelnen können dies auswahlweise Verzögerungsfolien, Notch-Filter, FarbfILTER für Displays, Polarisatoren, aber auch einfach Spiegel für dekorative Zwecke sein. Die dreidimensionale Gestalt der optischen Elemente kann planar, aber auch konkav oder konvex gekrümmt sein. Als besondere Ausführungsform können die polymerisierten Filme auch zu Pigmenten zerkleinert und nach Einarbeitung in übliche Bindemittel über übliche Auftragsverfahren, wie Spritzen,

Walzen, Gießen, Sprühen, Rakeln oder Drucken auf einen Träger aufgebracht werden. Bevorzugte Ausführungsform der optischen Elemente ist eine planare Gestalt.

- 5 Wesentlich für die Qualität der optischen Elemente ist die Applikation der Verbindungen der allgemeinen Formel I beziehungsweise Mischungen, welche Verbindungen der allgemeinen Formel I enthalten, da über die Applikationsmethode die optische Qualität der Schichten bestimmt wird.

10

Als Applikationsmethoden eignen sich allgemein Spritzen, Rollen, Walzen, Gießen, Rakeln und Drucken.

- Eine bevorzugte Ausführungsform ist hierbei das Auflösen des  
15 flüssigkristallinen Materials in einem leichtflüchtigen Lösungsmittel in Kombination mit gegebenenfalls notwendigen Additiven. Als Lösungsmittel kommen hierbei THF, MEK, Toluol, Ethylacetat, Butylacetat in Frage. Als Additive können Polymerisationsinhibitoren beziehungsweise -initiatoren, Verlaufshilfsmittel, Entlüfter,  
20 ter, Haftmittel etc. eingesetzt werden. Die isotrope Lösung wird über ein übliches Auftragswerk auf ein Substrat übertragen. Nach Durchlaufen eines Trockenkanals, wobei das Lösungsmittel entfernt wird, kann der nasse Film mit Hilfe von UV-Strahlung fixiert werden. Die erhaltenen Filme zeigen eine sehr hohe Reflektivität.  
25 Diese Filme eignen sich hervorragend als Polarisatoren in LC-Displays. In einer Ausführungsform werden hierzu über Kaschierprozesse mehrere Schichten solcher Filme übereinanderkaschiert und man kann über geeignete Auswahl von Selektivwellenlängen der gewählten Filme einen Polarisator erhalten, welcher das gesamte  
30 Licht des sichtbaren Spektrums abdeckt (EP 0 720 041).

- Alternativ zu solch einem Mehrschichtpolarisator kann das Material I auch in Kombination mit geeigneten Verbindungen und Verarbeitungsbedingungen in sogenannten Breitbandpolarisatoren eingesetzt werden. Die prinzipielle Vorgehensweise hierfür ist in den  
35 Patentschriften WO 98/08135, EP 0 606 940-A2, GB 23 21 529 A, WO 96/02016 vorgezeichnet, worauf hiermit ausdrücklich Bezug genommen wird.

- 40 Auch Farbfilter lassen sich mit Mischungen herstellen, welche Verbindungen der allgemeinen Formel I enthalten. Hierzu können gezielt die benötigten Wellenlängen über dem Fachmann gebräuchliche Auftragsverfahren aufgebracht werden. Eine alternative Auftragsform nutzt die Thermochromie cholesterischer Flüssigkristalle.  
45 stalle. Durch Einstellung der Temperatur lässt sich die Farbe der cholesterischen Schicht von Rot über Grau nach Blau verschieben. Mit Hilfe von Masken lassen sich gezielt bestimmte Zonen bei de-

finierter Temperatur polymerisieren. Entscheidende Einflussgröße für die Thermochromie und Händigkeit der cholesterischen Mischung, welche Verbindungen der Formel I enthalten, ist die Auswahl des chiralen Hilfsstoffs. Er bestimmt die Händigkeit des reflektierten Lichts wie auch die Thermochromie des cholesterischen Systems.

Neben den optischen Eigenschaften von cholesterischen Phasen, welche Verbindungen der allgemeinen Formel I enthalten, eignet sich auch die nematische Phase dieser Substanzen für die Anwendung in optischen Elementen. Ausgenutzt wird hierbei die Doppelbrechung eines solchen Systems. Angesprochen seien hier vor allem Verzögerungsfolien.

Die unter Verwendung obiger Verbindungen herstellbaren optischen Elemente zeichnen sich insbesondere durch verbesserte Temperaturstabilität aus. Dies ist von besonderer Bedeutung, weil optische Elemente je nach Einsatzgebiet unterschiedlich hohe Temperaturstabilitätskriterien erfüllen müssen.

So sollten in Displays verwendete Polarisatoren über längere Zeit (z. B. über 30 Minuten bis mehrere Stunden, wie z. B. 2 bis 10 oder 2 bis 5 Stunden) bei 100 °C und anschließend Abkühlen auf Ausgangstemperatur keine Veränderung der optischen und/oder mechanischen Eigenschaften zeigen. Das entspricht etwa der Temperaturbelastung aufgrund der Aufheizung des Displays durch Hintergrundbeleuchtung.

Noch höhere Anforderungen haben Farbfilter zu erfüllen, welche während des Herstellungsprozesses höhere Temperaturen zu durchlaufen haben. So wird häufig eine sogenannte Orientierungsschicht auf Polyimidbasis aufpolymerisiert. Die Polymerisations-Temperatur liegt dabei im Bereich von etwa 230 bis 250 °C.

Da die erfindungsgemäßen Polymerfilme in den optischen Elementen gewöhnlich immer unter Glas oder schützenden Polymerfilmen vorliegen, ist es ausreichend, wenn die Temperaturstabilität im Wesentlichen unter Luftausschluss gegeben ist.

Das erfindungsgemäße Temperaturstabilitätskriterium ist daher erfüllt, wenn die erfindungsgemäßen Elemente nach Erwärmen in einer Inertgasatmosphäre, wie z. B. N<sub>2</sub>, auf eine Temperatur größer oder gleich 100 °C, wie z. B. 100 °C bis 350 °C oder 100 °C bis 250 °C, und anschließendes Abkühlen auf die ursprüngliche Temperatur, wie z. B. 20 °C, eine Wellenlängenverschiebung des Reflexionsmaximums von weniger als etwa 40 nm zeigen.



## 23

Die Wellenlängenverschiebung kann durch einen zusätzlichen Polymerisationsschrumpf verursacht werden, wodurch die Reflexionswellenlänge zu kürzeren Wellenlängenbereichen verschoben wird. Bevorzugt ist eine Verschiebung von 10 bis 20 nm oder weniger. Besonders bevorzugt sind Polymerfilme ohne messbare irreversible Verschiebung der Reflexionswellenlänge durch eine solche Temperaturbehandlung.

Das erfindungsgemäße Temperaturstabilitätskriterium (und damit auch die optische und mechanische Stabilität) kann in einfacher Weise mit Hilfe unterschiedlicher Verfahren bestimmt werden.

Gemäß einer ersten Methode wird eine polymerisierbare Mischung polymerisierbarer Verbindungen zwischen zwei Objektträgern orientiert, mit UV-Licht polymerisiert und anschließend im Heiztisch in 10 °C-Intervallen z. B. auf 200 °C erhitzt. Nach jedem Intervall wird die Reflexionswellenlänge (bzw. Transmissionswellenlänge) gemessen. Zu sehen ist, dass aufgrund der thermischen Belastung das Netzwerk mit steigender Temperatur expandiert (Rotverschiebung). Wird anschließend das Polymer wieder in denselben Intervallen abgekühlt, ist dieser Prozess im Idealfall reversibel und bei Raumtemperatur wird wieder derselbe Anfangswert der Reflexionswellenlänge erhalten. Die erfindungsgemäßen Verbindungen zeigen ein derart reversibles Verhalten.

25

Gemäß einer zweiten Methode, welche vorzugsweise auf Mehrschichtsysteme anwendbar ist, wird die bereits polymerisierte Schicht oder der Schichtverbund z. B. bei 230 °C oder bei 250 °C in einen mit Stickstoff gefluteten Ofen verbracht und nach einer Stunde wieder auf Anfangstemperatur (z. B. 20 °C) abgekühlt sowie deren Spektrum vermessen. Dieser Prozess wird gegebenenfalls noch einmal wiederholt. Im Vergleich mit dem Anfangsspektrum vor Beginn der Versuche zeigt sich bei erfindungsgemäßen Systemen weder ein Abbau der Reflexionswerte noch eine Verschiebung der Reflexionswellenlängen.

40

Die Erfindung wird nun durch folgende Ausführungsbeispiele und unter Bezugnahme auf beiliegende Figur näher beschrieben. Dabei zeigt

Figur 1 eine erfindungsgemäß verwendete Beschichtungsapparatur in schematischer Darstellung.

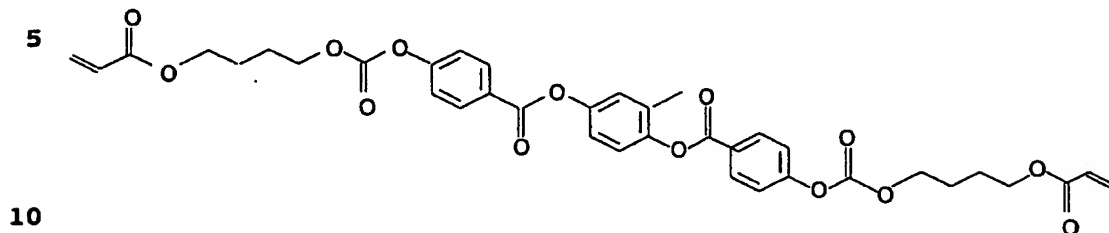
45

## 24

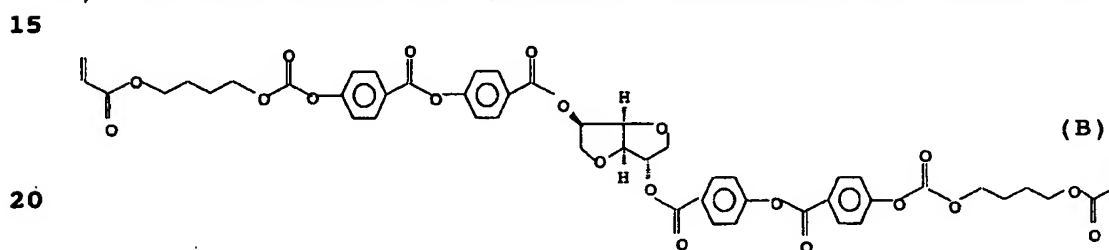
Beispiel 1: Rezeptur für gießfähige Mischung

Hauptkomponenten:

a) nematischer Flüssigkristall (nemLC): Verbindung der Formel:



b) chiraler Verdriller (chirDot): Verbindung der Formel (B)



c) Verlaufsmittel: Byk 361

25

d) UV-Initiator: Irgacure 369

### Rezeptur

30

Position	Einwaage
NemLC	16,125 kg
chirDot	Variabel, siehe unten
Byk 361	8 g
Irgacure	0,564 kg
35 THF	31 kg

Gesamtmenge: ca. 48 kg

Konzentration (Nemat):= 33,6 %

40

In ein geeignetes Rührgefäß mit Temperier- und Filtereinrichtung werden das Lösemittel THF, möglichst "frisch", d. h. peroxidfrei, vorgelegt. Unter Rühren wird der nemLC dazugegeben und dann das Verlaufsmittel. 30 Minuten wird gerührt und dann auf 40 °C erwärmt. Dabei geht alles in Lösung. Eventuelle Trübstoffe werden

45

## 25

über einen Filter abgetrennt. Nach Filtration wird der Initiator hinzugegeben.

Je nach gewünschter Farbeinstellung wird nun die entsprechende Menge chirDot, welches in THF vorgelöst ist, hinzugegeben (Verdrillerlösung: chirDot 10%ig gelöst in THF). Man erhält so die beschichtungsfertige Mischung.

10 Tabelle: mit chirDot-Mengen und die dabei erreichbaren Farbeinstellungen

Nr. / nm	Gew.-% Verdriller	Nr. / nm	Gew.-% Verdriller	Nr. / nm	Gew.-% Verdriller
1 / 750	3,12	6 / 625	3,80	11 / 500	4,73
2 / 725	3,23	7 / 600	3,96	12 / 475	4,95
3 / 700	3,36	8 / 575	4,12	13 / 450	5,25
4 / 675	3,52	9 / 550	4,32	14 / 425	5,54
5 / 650	3,64	10 / 525	4,52	15 / 400	5,95

20 Diese Lösung kann nun über verschiedene Beschichtungsmethoden auf ein geeignetes Substrat, wie PET, PP oder Polyacetat, übertragen werden.

25 Beispiel 2: Herstellung eines flüssigkristallinen Polymerfilms

Die Beschichtung erfolgt im Wesentlichen wie in der PCT/EP 98/05544 beschrieben. Dazu verwendet man eine Beschichtungsapparatur, die in Figur 1 schematisch dargestellt ist. Eine Polyethylenterephthalatfolie (PET-Folie) (G) mit einer Dicke von 15 µm wurde vom Folienwickel (F) kontinuierlich abgerollt und mit einem Messergießer mit einer gemäß Beispiel 1 hergestellten Mischung beschichtet. Die Gießgeschwindigkeit betrug 10 m/min (Gießüberdruck 0,3 bar; Gießspaltbreite 10 µm). Die Trocknung erfolgte bei 60 °C im Trockner (C). Die Härtung der Schicht erfolgte durch UV-Fixierung in der UV-Anlage (A) während das getrocknete Band über die Kühlwalze (B) geführt wurde. Die gehärtete Cholesterenschicht wurde auf die Rolle (D) aufgewickelt. Die Dicke der trockenen cholesterischen Polymerschicht betrug 2,5 µm.

40 Der ausgehärtete Polymerfilm ist vom Träger abziehbar und kann anschließend in herkömmlicher Weise weiterverarbeitet werden. So kann er beispielsweise auf eine andere cholesterische oder nicht-cholesterische Folie aufkaschiert werden; den Film kann man auch zu Pigmenten zermahlen, die man dann in ein Bindemittel einarbeitet und zur Herstellung erfindungsgemäßer optischer Elemente z.B. durch Spritzen, Gießen, Drucken usw. auf einen geeigneten Träger appliziert. Außerdem kann man die erfindungsgemäß erhaltene cho-

## 26

lesterische Folie ein- oder beidseitig mit einer geeigneten Schutzschicht laminieren. Die oben beschriebenen Weiterverarbeitungsschritte basieren auf an sich bekannten Methoden und bedürfen keiner besonderen Erläuterung.

5

Die in diesem Beispiel hergestellten Polymerfilme zeigen in den oben beschriebenen Methoden zur Bestimmung der Temperaturstabilität keine messbare irreversible Veränderung ihrer optischen und mechanischen Eigenschaften.

10

15

20

25

30

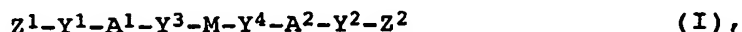
35

40

45

## Patentansprüche

1. Verwendung wenigstens einer polymerisierbaren flüssigkristal-  
 5 linen Verbindung der allgemeinen Formel I



worin

10

$Z^1$ ,  $Z^2$  unabhängig voneinander für einen Rest mit reaktiven, polymerisierbaren Gruppen stehen;

15

$Y^1 - Y^4$  unabhängig voneinander für eine chemische Einfachbindung, -O-, -S-, -O-CO-, -CO-O-, -O-CO-O-, -CO-NR-, -NR-CO-, -O-CO-NR-, -NR-CO-O- oder -NR-CO-NR stehen, wobei mindestens eine der Gruppen  $Y^3$  und  $Y^4$  -O-CO-O-, -O-CO-NR-, -NR-CO-O- oder -NR-CO-NR- bedeutet, und R für  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl steht;

20

$A^1$ ,  $A^2$  unabhängig voneinander für einen Spacer mit 2 bis 30 C-Atomen stehen, in welchem die Kohlenstoffkette gegebenenfalls durch Sauerstoff in Etherfunktion, Schwefel in Thioetherfunktion oder durch nichtbenachbarte Imino- oder  $C_1$ - $C_4$ -Alkyliminogruppen unterbrochen ist; und,

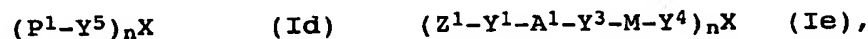
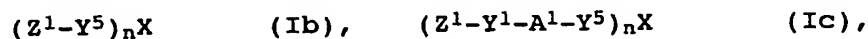
25

M eine mesogene Gruppe steht;

für die Herstellung optischer Elemente mit farb- und polarisationsselektiver Reflexion.

2. Verwendung nach Anspruch 1, in Kombination mit wenigstens einer chiralen Verbindung der Formel Ib, Ic, Id oder Ie

30



35

in der die Variablen  $A^1$ ,  $Z^1$ ,  $Y^1$ ,  $Y^3$ ,  $Y^4$ ,  $Y^5$  und M wie oben definiert sind,

40

$P^1$  für einen Rest ausgewählt unter Wasserstoff,  $C_1$ - $C_{30}$ -Alkyl,  $C_1$ - $C_{30}$ -Acyl,  $C_3$ - $C_8$ -Cycloalkyl, ggf. substituiert durch ein bis drei  $C_1$ - $C_6$ -Alkyl, und wobei die Kohlenstoffkette der Alkyl-, Acyl- und Cycloalkylreste durch Sauerstoff in Etherfunktion, Schwefel in Thioetherfunktion oder durch nichtbenachbarte Imino- oder  $C_1$ - $C_4$ -Alkyliminogruppen unterbrochen sein kann, steht;

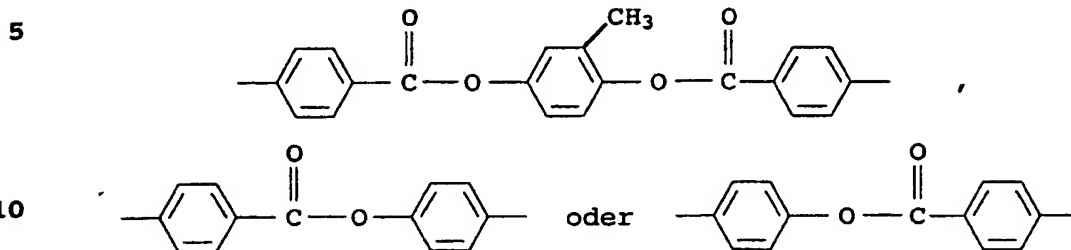
45

n für eine Zahl von 1 bis 6 steht und

28

X ein n-wertiger chiraler Rest ist.

3. Verwendung nach Anspruch 1, worin M für

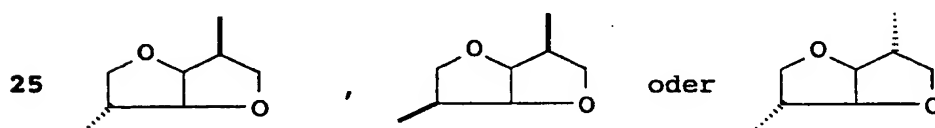


steht,

15  $Z^1$ ,  $Z^2$  für  $H_2C=CH-$  stehen, und  
 $A^1$ ,  $A^2$  und  $Y^1$  bis  $Y^4$  wie oben definiert sind.

4. Verwendung nach Anspruch 2, worin die chirale Verbindung eine Verbindung der Formel Ic oder Ie ist, worin

20 n gleich 2 ist,  
 $Z^1$  für  $H_2C=CH-$  steht und  
X für einen chiralen Rest der Formel

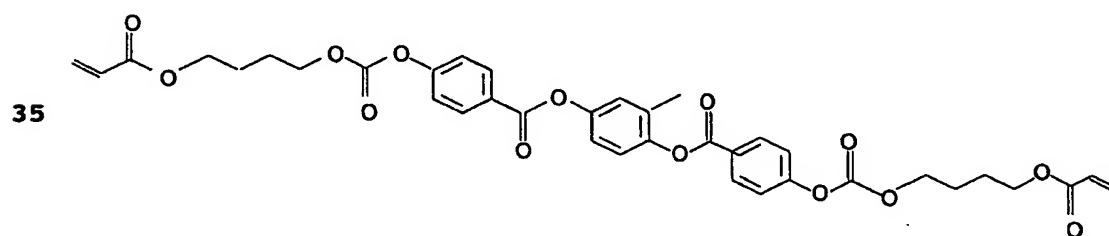


steht und

$A^1$ ,  $Y^1$ ,  $Y^3$ ,  $Y^4$ ,  $Y^5$  und M wie oben definiert sind.

30

5. Verwendung nach Anspruch 3, einer Verbindung der Formel

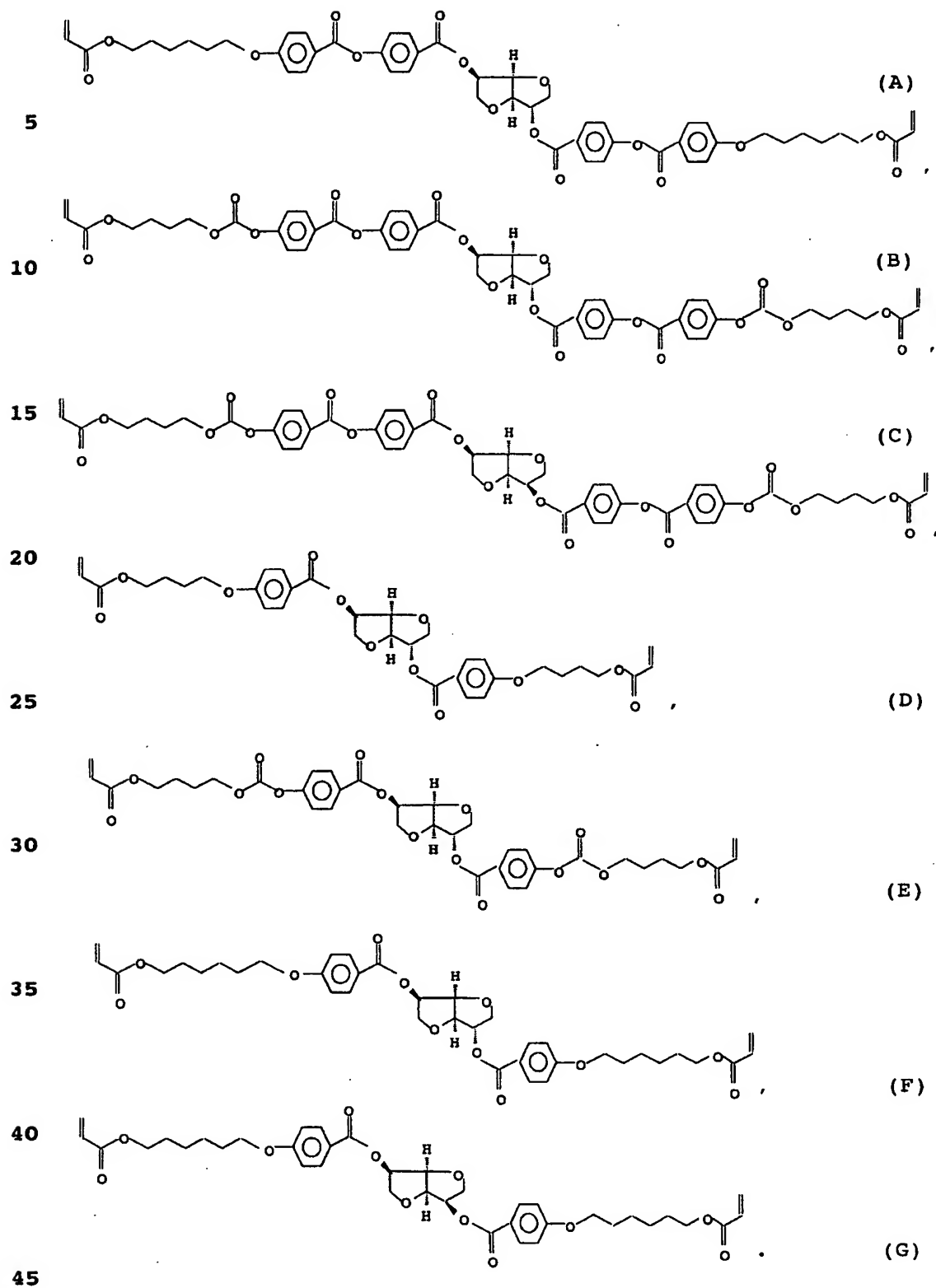


40

6. Verwendung nach Anspruch 4 oder 5 einer chiralen Verbindung ausgewählt unter

45

29



## 30

7. Verwendung nach einem der Ansprüche 2 bis 6, wobei das molare Verhältnis von nichtchiraler Verbindung der Formel I zu chiraler Verbindung der Formeln Ib, c, d oder e im Bereich von 1 : 0,01 bis 1 : 0,25 liegt.

5

8. Verwendung nach einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die optischen Elemente Temperaturstabilität besitzen.

- 10 9. Verwendung nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass die optischen Elemente nach Erwärmen in einer Inertgasatmosphäre auf eine Temperatur größer oder gleich 100 °C und anschließendes Abkühlen auf die ursprüngliche Temperatur eine Wellenlängenverschiebung des Reflexionsmaximums von weniger als  
15 40 nm zeigen.

10. Optische Elemente, hergestellt unter Verwendung wenigstens einer Verbindung gemäß der Definition in einem der Ansprüche 1 bis 9.

20

11. Optisches Element nach Anspruch 10, ausgewählt unter Polarisatoren, wie Breitband- oder Mehrschichtpolarisatoren, Farbfiltern, Verzögerungsfolien, Spiegel oder Kompensationsfolien.

25

30

35

40

45



1/1

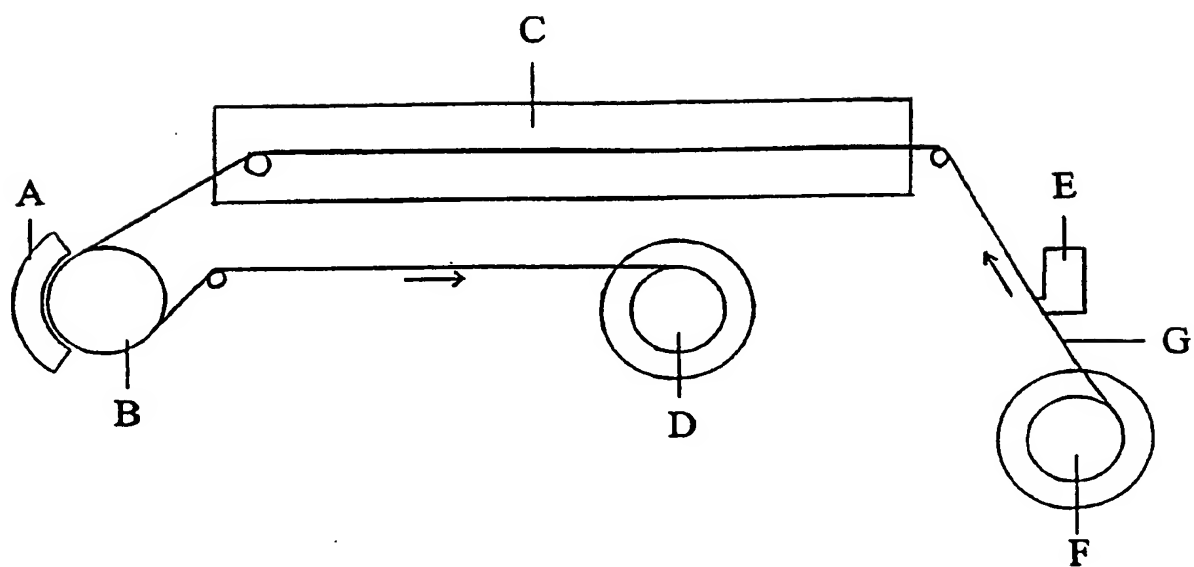


Fig. 1

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 99/10294

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C09K19/20 C09K19/38 C09K19/38

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C09K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X,P	GB 2 330 139 A (BASF AG) 14 April 1999 (1999-04-14) page 2, line 14 -page 5, line 10 page 6; example 1 page 13 -page 16; examples 49-52	1-6
X	WO 97 00600 A (BASF AG ;MEYER FRANK (DE); SIEMENSMeyer KARL (DE); ETZBACH KARL HE) 9 January 1997 (1997-01-09) page 1, line 1 - line 41 page 16, line 20 -page 20, line 12 page 27, line 14 - line 46; examples 6-8 page 40, line 35 - line 40 page 42; claims 1-8,17,18 --- -/-	1-6,10, 11

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

### \* Special categories of cited documents :

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \*A\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

25 May 2000

Date of mailing of the international search report

05/06/2000

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Boulon, A

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int. J. Appl. No.  
PCT/EP 99/10294

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE 44 08 171 A (BASF AG) 14 September 1995 (1995-09-14) page 6, line 14 - line 25; examples 11,55,69,78 claims 1-8,15,16	1-6,10, 11
Y	DE 195 20 704 A (BASF AG) 12 December 1996 (1996-12-12) cited in the application page 9, line 20 -page 10, line 20; claims 1-11; examples 1,2	1-6,10, 11
Y,P	GB 2 328 436 A (BASF AG) 24 February 1999 (1999-02-24) page 25 page 30 page 38, line 13 - line 19	1-6,10, 11
A	EP 0 747 382 A (BASF AG) 11 December 1996 (1996-12-11) claims 1,10; examples 1,2 & DE 19 52 660 A cited in the application	2,4,10, 11

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 99/10294

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
GB 2330139 A	14-04-1999	DE 19843724 A JP 11193287 A	15-04-1999 21-07-1999
WO 9700600 A	09-01-1997	DE 19532408 A EP 0847432 A JP 11513019 T	06-03-1997 17-06-1998 09-11-1999
DE 4408171 A	14-09-1995	CN 1143973 A DE 59500986 D WO 9524454 A EP 0749466 A JP 11513360 T US 5833880 A	26-02-1997 18-12-1997 14-09-1995 27-12-1996 16-11-1999 10-11-1998
DE 19520704 A	12-12-1996	EP 0750029 A JP 9020781 A US 5744057 A	27-12-1996 21-01-1997 28-04-1998
GB 2328436 A	24-02-1999	DE 19835730 A JP 11116538 A NL 1009835 C NL 1009835 A	25-02-1999 27-04-1999 22-06-1999 22-02-1999
EP 0747382 A	11-12-1996	DE 19520660 A JP 9031077 A	12-12-1996 04-02-1997

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Int. nationales Aktenzeichen

PCT/EP 99/10294

<b>A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES</b> IPK 7 C09K19/20 C09K19/58 C09K19/38		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK		
<b>B. RECHERCHIERTE GEBIETE</b> Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) IPK 7 C09K		
Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)		
<b>C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN</b>		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X, P	GB 2 330 139 A (BASF AG) 14. April 1999 (1999-04-14) Seite 2, Zeile 14 -Seite 5, Zeile 10 Seite 6; Beispiel 1 Seite 13 -Seite 16; Beispiele 49-52	1-6
X	WO 97 00600 A (BASF AG ;MEYER FRANK (DE); SIEMENSMAYER KARL (DE); ETZBACH KARL HE) 9. Januar 1997 (1997-01-09) Seite 1, Zeile 1 - Zeile 41 Seite 16, Zeile 20 -Seite 20, Zeile 12 Seite 27, Zeile 14 - Zeile 46; Beispiele 6-8 Seite 40, Zeile 35 - Zeile 40 Seite 42; Ansprüche 1-8,17,18 -/-	1-6,10, 11
<input checked="" type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen		
<input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie		
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist "E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann nahelegend ist "Z" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche 25. Mai 2000		Absenddatum des internationalen Recherchenberichts 05/06/2000
Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter Boulon, A

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Int. .donales Aktenzeichen

PCT/EP 99/10294

## C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DE 44 08 171 A (BASF AG) 14. September 1995 (1995-09-14) Seite 6, Zeile 14 - Zeile 25; Beispiele 11,55,69,78 Ansprüche 1-8,15,16	1-6,10, 11
Y	DE 195 20 704 A (BASF AG) 12. Dezember 1996 (1996-12-12) in der Anmeldung erwähnt Seite 9, Zeile 20 -Seite 10, Zeile 20; Ansprüche 1-11; Beispiele 1,2	1-6,10, 11
Y,P	GB 2 328 436 A (BASF AG) 24. Februar 1999 (1999-02-24) Seite 25 Seite 30 Seite 38, Zeile 13 - Zeile 19	1-6,10, 11
A	EP 0 747 382 A (BASF AG) 11. Dezember 1996 (1996-12-11) Ansprüche 1,10; Beispiele 1,2 & DE 19 52 660 A in der Anmeldung erwähnt	2,4,10, 11

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 99/10294

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
GB 2330139 A	14-04-1999	DE 19843724 A JP 11193287 A	15-04-1999 21-07-1999
WO 9700600 A	09-01-1997	DE 19532408 A EP 0847432 A JP 11513019 T	06-03-1997 17-06-1998 09-11-1999
DE 4408171 A	14-09-1995	CN 1143973 A DE 59500986 D WO 9524454 A EP 0749466 A JP 11513360 T US 5833880 A	26-02-1997 18-12-1997 14-09-1995 27-12-1996 16-11-1999 10-11-1998
DE 19520704 A	12-12-1996	EP 0750029 A JP 9020781 A US 5744057 A	27-12-1996 21-01-1997 28-04-1998
GB 2328436 A	24-02-1999	DE 19835730 A JP 11116538 A NL 1009835 C NL 1009835 A	25-02-1999 27-04-1999 22-06-1999 22-02-1999
EP 0747382 A	11-12-1996	DE 19520660 A JP 9031077 A	12-12-1996 04-02-1997